**Université de Strasbourg** **Faculté de Pharmacie**

ANNÉE 1941-1942 N° 297

# Contribution à l'étude du dosage volumétrique du Bismuth dans certains sels par réduction et oxydation chromique

## THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 19 Juin 1942
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg,
pour obtenir le Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG,
(MENTION PHARMACIE),

par

**ZAKHARIE Alphonse**
Pharmacien.

Examinateurs de la Thèse { M. P. CORDIER, Professeur, *Président*. / M. Y. VOLMAR, Professeur, / Mme LALLEMAND, Agrégée. } *Juges*.

CLERMONT-FERRAND
Imprimerie Régionale, 37, Rue Montlosier.

1942

Alphonse Zakharie
Docteur en Pharmacie
Diplômé en Microbiologie et Parasitologie
de l'Université de Strasbourg
Certificat d'Hydrologie
de l'Université de Clermont-Ferrand

# Contribution à l'étude du dosage volumétrique du Bismuth dans certains sels par réduction et oxydation chromique

CLERMONT-FERRAND
IMPRIMERIE RÉGIONALE, 37, rue Montlosier
1942

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

# FACULTÉ DE PHARMACIE

## ADMINISTRATION

MM. A. SARTORY, Doyen, C. ❋, I. ⚜, C. ⚕
VOLMAR, Assesseur, I. ⚜.
MARANDON, Secrétaire, ❋, ⚕, ⚕, ⚜

## DOYEN HONORAIRE

M. JADIN, O. ❋, I. ⚜, ⚕

## PROFESSEURS

| | | |
|---|---|---|
| MM. | A. SARTORY, C. ❋, I. ⚜, C. ⚕ | Bactériologie. |
| | LAVIALLE, ❋, I. ⚜, ⚕ | Botanique. |
| | VOLMAR, I. ⚜ | Chimie organique. |
| | GUILLAUME, ❋, I. ⚜, ⚕ | Pharmacie galénique. |
| | LAPP, I. ⚜ | Chimie analytique. |
| | CORDIER, ⚜ | Pharmacie chimique. |
| | R. SARTORY, ⚜, ⚕ | Matière médicale. |

## MAITRE DE CONFÉRENCE

| | | |
|---|---|---|
| M. | DUQUENOIS | Toxicologie. |

## PROFESSEUR HONORAIER

M. JADIN, O. ❋, I. ⚜, ⚕.

## COURS COMPLÉMENTAIRE

| | | |
|---|---|---|
| MM. | A. SARTORY | Hygiène. |
| | LAVIALLE | Hydrologie. |
| | VOLMAR | Chimie minérale. |
| | GUILLAUME | Zoologie. |
| | LAPP | Physique. |
| | EISEMANN | Législation et Déontologie. |
| | CORDIER | Chimie biologique. |
| | R. SARTORY | Cryptogamie. |

## CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | COLLARD, ⚕, I. ⚜ | Chimie pharmaceutique. |
| | Me LALLEMAND, ⚜ | Chimie et Physique. |
| | MEYER, ⚜ | Bactériologie et Parasitologie. |
| | JÆGER | Histoire naturelle. |

*A MON PÈRE,*

*A MA MÈRE,*

*Je dédie ce travail, faible témoignage de mon amour filial, qui dépasse toutes paroles.*

*Qu'ils veuillent trouver ici le symbole de ma profonde reconnaissance et de ma vive admiration de leur grande bonté, que je n'ai cessé de ressentir durant ces années de séparation.*

*Que leur vie me soit l'exemple idéal de dévouement et de sacrifice.*

*A MES FRÈRES,*

*A MES SŒURS,*

*avec l'expression de mon affection*
*la plus tendre et profonde.*

*A MA FAMILLE,*

*A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS,*

*En gage de mes sentiments*
*les plus sincères.*

A Mon Maître et Président de Thèse,

MONSIEUR LE PROFESSEUR P. CORDIER,

*Professeur*

*de Pharmacie Chimique et de Chimie Biologique*

*à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg,*

Avec l'assurance de ma respectueuse gratitude

et ma reconnaissance entière.

A mes Juges :

MONSIEUR LE PROFESSEUR Y. VOLMAR,

*Professeur de Chimie Générale,*

*Membre Correspondant de l'Académie de Médecine,*

*Chevalier de la Légion d'Honneur,*

Témoignage de déférente gratitude.

MADAME LALLEMAND,

*Chef de Travaux,*

*Chargée du Cours de Pharmacodynamie*

*à la Faculté de Strasbourg,*

Dont la bienveillance à mon égard me restera en souvenir infiniment agréable.

Qu'elle croit à mes sentiments respectueux et très reconnaissants.

A MADAME LE PROFESSEUR BLANQUET,

*Professeur de Physique,*
*Directrice des Laboratoires de l'Institut d'Hydrologie*
*de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie*
*de Clermont-Ferrand,*

Qui m'a réservé un si bon accueil et m'a instruit et guidé avec tant d'amabilité lors de mon travail du certificat, dans son laboratoire,

Je lui renouvelle
ma reconnaissance sincère.

A MES MAITRES
DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE
DE STRASBOURG,

A MES MAITRES
DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
DE CLERMONT-FERRAND,

Hommage de profonde gratitude.

# INTRODUCTION

—

Au cours d'un travail présenté en 1941 comme thèse de Doctorat en Pharmacie, M. BOUTROS s'était proposé d'étudier le dosage volumétrique du bismuth. Le principe de la méthode employée a été celui indiqué par KUBINA et PLICHTA, utilisé par certains auteurs et en particulier par MAHLER pour l'analyse de quelques complexes bismuthiques. Le procédé consiste à réduire dans une première phase le sel de bismuth, et après dissolution du bismuth obtenu, dans un excès de sulfate ferrique, à apprécier la quantité de sel ferreux formé par manganimétrie.

M. BOUTROS a étudié certains sels de bismuth, sous-nitrate, carbonate et sous-gallate, il a comparé l'action de différents réducteurs : zinc, aluminium, formol, hypophosphite de sodium et indiqué les conditions d'emploi de ceux-ci. Les résultats qu'il a obtenu lui ont montré certains inconvénients d'emploi des réducteurs en milieu alcalin et par contre l'intérêt qu'il résulte d'utiliser des réducteurs en milieu acide. Sur les conseils de M. le Professeur CORDIER, nous nous sommes proposé de compléter l'étude faite par notre prédécesseur afin d'essayer d'apporter des précisions nouvelles et utiles pour l'analyse volumétrique du bismuth.

Ayant constaté que la réduction en milieu alcalin donne des résultats inconstants, nous avons examiné spécialement l'emploi de deux réducteurs en milieu acide : l'hypophosphite de sodium et la poudre de zinc. De multiples expériences nous ont permis de préciser les meilleures conditions dans lesquelles ces réactifs donnent des résultats constants et exacts.

Le travail précédent ayant souligné la lenteur d'action du sufate ferrique sur le bismuth réduit, nous avions étudié l'oxydation par l'acide chromique dont l'action dissolvante s'est montrée plus rapide. Nous avons examiné en conséquence les conditions d'application à ce cas particulier de la chromométrie.

La chromométrie a trouvé des applications qui se révèlent de jour en jour plus fructueuses. Bon nombre de problèmes en analyse ont déjà trouvé, grâce à son emploi, des solutions très satisfaisantes. Toute une série de travaux parmi lesquels

il faut citer en premier lieu ceux de NICLOUX, POLONOWKI, THIVOLLE, CORDEBARD et de leurs élèves, ont perfectionné et précisé la technique et étendu son emploi, aussi bien dans le domaine de la chimie organique et biologique que dans celui de la chimie minérale : métaux et métalloïdes, alcool, glycérine, protides, lipides ont été dosés par oxydation chromique.

A la suite de toutes ces recherches, les techniques proposées se sont améliorées, de sorte qu'aujourd'hui la chromométrie est d'une précision telle que l'on a pu en faire une excellente micro-méthode.

Ces raisons nous ont incité à étudier et à préciser les modalités d'emploi de la chromométrie au dosage du bismuth dans certains sels : sous-nitrate, carbonate et sous-galladte.

Nous avons adopté pour l'exposé de notre travail le plan suivant :

1er CHAPITRE : Bibliographie sommaire sur les principales méthodes de dosage du bismuth, rappel des résultats obtenus par M. Boutros.

2me CHAPITRE : Etude personnelle. Considérations sur les techniques utilisées, préparation des solutions titrées : solutions sulfo-chromiques et nitro-chromiques, indicateur utilisé.

3me CHAPITRE : Dosage du bismuth par réduction et oxydation sulfo-chromique (chromométrie indirecte) : application et résultats obtenus avec le sous-nitrate de bismuth, le carbonate et le sous-gallate.

4me CHAPITRE : Dosage du bismuth par réduction et chromométrie directe : applications aux sels.

5me CHAPITRE : Dosage du bismuth par réduction et oxydation nitro-chromique.

## Conclusions

Nous avons pu mener à bien l'exécution de ce travail grâce aux conseils éclairés et à l'aide dévouée de notre cher Maître, Monsieur Cordier, Professeur de Pharmacie Chimique et de Chimie Biologique à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Strasbourg. Il nous est infinimenrt agréable de le remercier de son amabilité à notre égard et de lui exprimer notre respectueuse gratitude et nos sentiments très reconnaissants.

Nous remercions Monsieur le Professeur Volmar et Madame Lallemand, Chef de Travaux, et chargée de Cours à la Faculté de Pharmacie de l'Université de Strasbourg, pour l'honneur qu'ils nous ont fait de bien vouloir accepter de faire partie de notre jury de thèse.

Enfin nous exprimons notre vive sympathie à nos amis et camarades français : Strasbourgeois et Clermontois, dont l'amitié et la fraternité nous resteront un souvenir inoubliable.

## PREMIER CHAPITRE

—

# TRAVAUX EFFECTUÉS SUR LE DOSAGE DU BISMUTH

———

Plusieurs techniques ont été proposées pour doser volumétriquement le bismuth dans ses sels. La plupart des méthodes sont assez délicates et ne donnent pas de résultats pleinement satisfaisants du fait de l'hydrolyse et de l'instabilité des sels de bismuth.

Avant d'exposer nos recherches personnelles, nous nous sommes proposé, dans ce chapitre, de passer rapidement en revue les principales techniques émises par les auteurs reposant sur la gravimétrie et la volumétrie. Nous allons examiner d'abord les méthodes par pesée, puis nous passerons aux essais de dosage volumétrique.

## I. — Méthodes par pesées.

### *Méthode du Codex :*

Le sel à étudier est transformé en oxyde $Bi^2O^3$ qu'on pèse soigneusement. C'est du chiffre ainsi obtenu que l'on peut déduire la teneur en Bi. On opère par calcination directe pour l'hydrate, le carbonate et les nitrates et les sels d'acides organiques lorsqu'ils ne sont pas accompagnés de matières fixes ou réductrices : le sel est chauffé au rouge sombre, ce qui le transforme en oxyde $Bi^2O^3$. Sous l'influence d'une température trop élevée l'oxyde attaquerait énergiquement la porcelaine. Ce dernier inconvénient pourrait cependant être évité en opérant dans un creuset en quartz. La calcination simple des sels organiques comme le sous-gallate, le salicylate, ne suffit pas, il peut se former du Bi réduit ; la transformation en $Bi^2O^3$ n'est totale qu'après une nouvelle calcination en présence de quelques gouttes d'acide azotique.

Cette méthode pondérale adoptée par le Codex n'est pas la seule que l'on connaisse : on en signale bien d'autres dans les traités de chimie.

*Autres méthodes :*

Nous citerons en premier lieu la transformation du composé bismuthique en carbonate et la calcination de ce dernier. La précipitation se fait à l'aide de carbonate d'ammonium en excès et à la température du bain-marie. Le précipité est recueilli, lavé et desséché, puis on le calcine et on pèse en $Bi^2O^5$.

Le procédé n'est pas applicable en présence de chlorure ou de sulfates qui donneraient des sels basiques.

D'autres auteurs ont essayé de peser le bismuth à l'état de sulfure (1). Pour cela ils ajoutent à la solution bismuthique une quantité suffisante d'acide, puis font passer à chaud et jusqu'à saturation un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure est recueilli sur filtre taré, lavé à l'eau saturée d'hydrogène sulfuré, séché et pesé.

Les résultats ainsi obtenus sont peu précis.

On peut aussi réduire le sulfure par le cyanure de potassium et peser le bismuth métallique recueilli. Ce mode de dosage laisse à désirer : une réduction complète exige une fusion prolongée et une température élevée et il peut rester un enduit adhérent de métal sur la paroi du creuset.

On a songé aussi à déterminer le bismuth à l'état de phosphate (2). La liqueur bismuthique exempte de chlorure et faiblement acide est additionnée d'un excès d'acide ortho-phosphorique à 25 %. On recueille à chaud le précipité formé ; on le lave avec une solution à 3 % de nitrate d'ammonium, on pèse après avoir calciné.

On a essayé de même de doser le bismuth sous forme d'arséniate (3). L'arséniate étant soluble en milieu acide, il faut opérer en liqueur neutre. On traite par l'acide arsénique ou un arséniate alcalin et on recueille le précipité obtenu sur filtre taré, on le lave, on dessèche et on pèse ; il répond à la formule $AsO^4\ Bi\ 1/2\ OH^2$.

Ces procédés sont peu recommandables.

On a pensé également à transformer le sel de bismuth en chromate (4) en opérant avec un léger excès de solution de chromate de potassium. Mais il est difficile de déterminer la teneur du précipité en bismuth. En effet, il ne se forme pas du chromate neutre, mais un corps dont la constitution diffère selon les conditions de l'opération.

H. ROSE (5) a voulu mettre à profit la forte hydrolyse des sels de bismuth dans l'eau. Il neutralise la solution de chlo-

rure de bismuth par l'ammoniaque jusqu'à commencement de précipitation et la verse dans une grande quantité d'eau. Lorsqu'il a à faire à un autre sel de bismuth que le chlorure il verse la solution dans du chlorure d'ammonium dilué. Il précipite ainsi le bismuth à l'état d'oxychlorure, le recueille, le lave. Mais comme ce produit n'a pas une constitution très définie, il le réduit à l'aide de cyanure de potassium en Bi métallique qu'il pèse. Mais le bismuth n'est pas le seul sel hydrolysé dans l'eau, d'autres métaux ont aussi tendance à former des sels basiques, aussi sont-ils entraînés dans la précipitation et fausseront les résultats.

C'est ce même inconvénient que l'on rencontre lorsqu'on transforme le nitrate de bismuth en nitrate basique (6) avec une solution à 2 % d'azotate d'ammonium. Mais ici on calcine pour transformer en oxyde, on évite ainsi les erreurs d'une réduction avec le cyanure de potassium que l'on a constatées précédemment.

Nous citerons aussi toute une série de techniques qui ont eu pour but de réduire les sels de bismuth : le bismuth formé était recueilli et pesé. On a employé le formol (8), l'acide hypophosphoreux, l'hydrogène naissant comme réducteurs. Certains précautions sont nécessaires ; ainsi, quand on traite par le formol, on ajoute un grand excès d'alcali à la solution et on chauffe au B. M. puis on ajoute à nouveau du formol et de l'alcali et on chauffe doucement à feu nu. On lave par décantation avec un peu de formol dilué dans l'eau chaude, on filtre et on pèse le bismuth après dessication à 105°.

Pour la réduction par l'acide hypophosphoreux (8) on additionne la solution bismuthique de réaction peu acide portée à la température du B. M. d'un excès de solution d'acide hypophosphoreux. Le liquide surnageant le métal doit être limpide. On recueille et pèse le bismuth après l'avoir desséché à l'étuve à 105°.

Nous avons pu nous rendre compte personnellement que la réduction de certains sels est une opération délicate. Il s'ensuit que si on ne s'entoure pas de précautions et si on ne fait pas un choix judicieux du réactif réducteur, les résultats sont entachés d'erreurs plus ou moins appréciables.

Un certain nombre de méthodes ont pour principe d'engager le bismuth dans une combinaison complexe (9) insoluble. Parmi les plus connues et les plus utilisées nous devons citer celles qui donnent des chlorures ou iodures avec les bases organiques et en particulier avec les alcaloïdes, exemple la quinine ; ces corps sont colorés. On utilise surtout ces réactions pour la recherche et pour certains dosages colorimétriques pour les faibles quantités de bismuth. Nous avons pensé

utiliser une telle réaction, c'est-à-dire la formation d'iodo-bismuthate de quinine pour nous assurer au cours de nos dosages de la précipitation complète du bismuth de ces solutions.

Toutes ces méthodes sont, d'une façon générale, délicates ; la formation des précipités, leur constitution, sont conditionnées par des modalités très strictes de l'opération ; c'est pourquoi l'analyste s'adresse de préférence à la méthode par calcination. C'est, du reste, ce procédé que la Pharmacopée Française a coutume de retenir. C'est ainsi que dans le cas du dosage bismuth en carbonate on utilise avantageusement la propriété du bismuth de former facilement un émétique soluble. L'iodo-bismuthate de quinine est additionnée d'une solution alcaline de tartrate ; la quinine étant éliminée par filtration, on précipite dans la solution le bismuth par addition de carbonate d'ammoniaque et après lavage on le sèche et le transforme en oxyde par calcination.

Nous avons utilisé cette méthode par calcination en suivant exactement les prescriptions données par le Codex. Ce sont les chiffres obtenus par ce procédé qui nous ont servi de référence pour juger de la précision des résultats obtenus au cours de notre travail.

## II. — Méthodes par titrimétrie.

Les obstacles contre lesquels on se heurte en gravimétrie ne deviennent que plus grands lorsqu'on opère par volumétrie. Ici aussi il est très difficile d'obtenir des réactions définies et totales, des corps de formules déterminées.

Nous pouvons signaler les essais qui ont été faits à l'aide de solutions chromiques (10). A cet effet on traite une liqueur acide de nitrate de bismuth par une solution de bichromate ou de chromate de potassium et on dose le bismuth dans le précipité chromique recueilli et lavé, à l'aide de sulfate ferreux.

Un autre mode d'opération a été proposé : il consiste à ajouter le chromate en excès et à déterminer cet excès par iodométrie (11). Les résultats obtenus manquent d'exactitude.

Pour éviter l'hydrolyse des sels de bismuth, la solution de nitrate employée sera nécessairement acide ; le bichromate de bismuth que l'on veut précipiter est soluble dans les acides même étendus. Or, la réaction du bichromate sur le nitrate de bismuth donne naissance à du bichromate de bismuth et à de l'acide azotique ainsi que le montre l'équation :

$$2\ Bi(NO^3)^2 + Cr^2O^7K^2 + 2\ OH^2 = (BiO)Cr^2O^7 + NO^3K + 4\ NO^3H$$

Il en résulte que la précipitation du bismuth est incomplète ; toutefois, il n'en est pas de même si l'on remplace le bichromate de potassium par le chromate, il se produit également de l'acide, mais si l'on a soin d'employer un excès de réactif, l'acide est neutralisé avec formation de bichromate :

$$2\ NO^3H + 2\ CrO^4K^2 = 2\ NO^3K + Cr^2O^7K^2 + OH^2$$

Dans ces conditions, la précipitation serait complète d'après les auteurs.

On a préconisé l'emploi d'une méthode iodométrique (12). Le bismuth est précipité d'une solution nitrique sous forme de carbonate à l'aide de carbonate de sodium, on dissout le précipité dans l'acide acétique, puis on transforme le bismuth en iodate $Bi(IO^3)^3$ par addition d'une liqueur titrée d'acide iodique dont on détermine l'excès par iodométrie. Ici aussi la précipitation est incomplète, c'est-à-dire donne des résultats trop faibles.

D'autres chercheurs ont étudié la précipitation à l'état d'oxalate (13) en solution nitrique, modérément acide. L'acide oxalique donne l'oxalate normal $Bi^2(C^2O^4)^3OH^2$ ; en milieu acétique il se forme l'oxalate double de bismuth et de potassium $K\,Bi(C^2O^4)^2\,OH^2$. Le dosage se fait par reste en titrant l'excès d'oxalate par manganimétrie. On a envisagé aussi la transformation du bismuth en phosphate (14) ou en arséniate (15), et dosage en retour de l'excès de solution titrée de phosphate ou d'arséniate.

On s'est adressé aussi au complexe molybdique (16) pour doser le bismuth. Le sel de bismuth est traité par le molybdate d'ammonium. Le molybdate de bismuth précipité est dissous dans l'acide sulfurique 10 N, puis réduit par du zinc ; enfin réoxydé par du permanganate de potassium titré. L'auteur a avoué qu'une telle méthode ne donne que des résultats trop faibles.

De même qu'en gravimétrie, on a emprunté en volumétrie la forme de sulfure (17) de bismuth pour doser ce métal ; mais malheureusement le procédé fournit des résultats entachés d'erreurs par excès.

Signalons également qu'on a tenté de doser le bismuth par transformation préalable en acide bismuthique (18). La solution du sel de bismuth est additionnée de potasse en excès, on traite à chaud par un courant de chlore ; l'hydrate bismuthique blanc est transformé en acide métabismuthique rouge ou plutôt en bismuthate potassique. On traite ensuite par un excès connu de solution alcaline d'arsénite, on chauffe jusqu'à décoloration et on titre l'excès d'arsénite par manganimétrie.

Ce procédé est sujet à caution, étant donné la difficulté d'obtenir un produit de composition bien définie.

## DOSAGES PHYSIQUES

Nous croyons intéressant de dire ici un mot des deux procédés physiques que l'on a appliqués au dosage du bismuth : électrolyse et colorimétrie.

### *Par électrolyse :*

En appliquant une différence de potentiel suffisante aux bornes d'une cuve électrolytique, les ions de la solution seront transportés les uns à la cathode, les autres à l'anode. En pesant la cathode avant et après l'électrolyse, on aura par différence le poids du métal déposé.

Pour avoir des résultats exacts, il faudra que la décomposition de l'électrolyte soit totale et le dépôt de métal bien adhérent et complet. C'est ici que l'on se heurte à la difficulté essentielle d'une bonne électrolyse d'un sel de bismuth.

On se sert également d'une solution nitrique (20), sulfurique (21), ou oxalique suffisamment acide pour éviter la précipitation de sel basique. La cathode est en platine, de grande surface et bien dépolie. On opère sur une très petite prise d'essai. On chauffe à 100° et on place dans un thermostat, dans le cas d'une solution nitrique ; on opère à froid quand il s'agit d'un autre acide. On applique une force électromotrice proportionnelle à la concentration de l'électrolyse. Le lavage se fait à l'eau ou à l'alcool absolu, sous pression, afin d'éviter une redissolution ou des pertes de métal par l'interruption du courant. La marche totale des opérations est assez longue ; elle exige 48 heures.

Malheureusement le bismuth se range parmi les métaux difficilement électrolysables. Le dépôt ne se fait que péniblement et est peu adhérent. D'autre part, il se formera au cours de l'électrolyse un peu de peroxyde à l'anode.

Cette méthode physique ne semble donc pas très utile en analyse.

### *Par colorimétrie :*

La colorimétrie, méthode plus maniable et plus sensible, a été utilisée pour le dosage du bismuth. La technique que nous citerons est la plus heureuse dans ce genre de dosage.

Comme nous l'avons rappelé plus haut, l'iodure de bismuth donne des complexes colorés avec les bases alcaloïdiques naturelles. GIRARD et FOURNEAU (22) ont montré qu'en

s'adressant à des bases synthétiques possédant un atome d'azote aminé convenablement substitué on obtenait des iodobismuthates de colorations très intenses et de solubilité élective dans la benzène ou l'éther de pétrole. Ils se servirent d'abord de triacétylamine, puis reconnurent que l'iodobismuthate donné par le tétracétylammonium était d'une coloration plus foncée et plus caractéristique. Leur étude vise spécialement à déceler et doser des traces de bismuth dans les substances organiques.

Dans le cas d'un milieu riche en fer tel que le sang, la réaction est notablement entravée. Les sels de fer oxydent l'iodure de potassium et libèrent de l'iode colorant la benzène en brun. Les auteurs surmontèrent cet obstacle en additionnant la liqueur aqueuse d'un égal volume d'une solution saturée de formiate de sodium contenant de l'acide formique et de sulfite de soude en proportions déterminées.

Ils indiquent le mode opératoire suivant :

Il est indispensable de détruire les matières organiques de la prise d'essai par ébullition prolongée avec un mélange sulfonitrique à volumes égaux, dans une fiole d'attaque. On verse le liquide acide dans un petit gobelet de pyrex et on évapore à siccité sous une hotte. Le résidu est légèrement calciné à feu nu pour chasser les dernières traces d'acide sulfurique ; puis on projette quelques gouttes d'eau distillée sur la masse saline pour en faciliter la désagrégation. Après complet refroidissement on dissout la masse saline dans 10 $cm^3$ de liqueur formo-iodurée. On ajoute à cette liqueur 1 $cm^3$ exactement mesuré de liqueur benzénique et on agite très vivement pendant une minute.

La comparaison s'effectuera entre la coloration de la couche benzénique et une série de tubes témoins. On réalise une gamme de teintes avec une liqueur-mère de bismuth renfermant 10 milligrammes de bismuth par litre sous la forme de $I^3Bi$ cristallisé et de l'iodure de potassium, de sulfite neutre de soude et de l'acide acétique en proportions déterminées.

On peut ainsi doser le millième de milligrammes de bismuth. Pour une quantité un peu plus forte de l'ordre de 20 microgrammes, il faudra diluer à un volume déterminé avant de comparer au colorimètre. La méthode est donc d'une sensibilité extrême, elle sera excellente pour étudier l'élimination du bismuth au cours d'un traitement, ou pour purifier des réactifs chimiques de traces de ce métal.

Ces auteurs reconnaissent que l'épuisement de la couche aqueuse de l'iodobismuthate par la benzène n'est pas rigoureusement total ; dans les meilleures conditions il est de 95 %. D'autre part le dosage peut être faussé par la présence d'autres

métaux tels que le mercure qui donne une coloration verdâtre, aussi par l'antimoine et les sels thalliques qui forment des complexes jaunes. A cette erreur inhérente à la méthode s'ajoute l'imprécision habituelle de tout dosage colorimétrique. Notre œil est en effet incapable de différencier des teintes trop voisines, même en observant deux plaques à travers un viseau comme dans la colorimétrie ; il faut toujours compter avec des erreurs de 2 à 3 %. Une certaine amélioration aurait été apportée en ce sens par l'emploi de la cellule photo-électrique où on lit les variations de résistance d'une plaque de sélénium sous l'influence des rayons colorés.

Quoi qu'il en soit, la méthode ne nous semble pas d'une application aisée dans le domaine des essais de la Pharmacopée qui nous intéressent ici. C'est une microméthode très précieuse pour déceler les traces de bismuth, mais non pour en doser des quantités notables. Les auteurs nous indiquent d'ailleurs que dans ce dernier cas il vaut mieux recourir à la gravimétrie en précipitant le bismuth de la solution benzénique sous forme de sulfure à l'aide d'une solution alcoolo-benzénique de sulfhydrate d'amylamine. Après différentes manipulations pour une précipitation totale et non colloïdale, on recueille le sulfure, on le lave et on le sèche, puis on le pèse.

## RÉSULTATS OBTENUS PAR M. BOUTROS (23)

Tous les dosages volumétriques que nous avons énumérés ne donnent pas, comme nous l'avons vu, de résultats satisfaisants par suite de la grande instabilité des sels de bismuth facilement hydrolysables.

KUSTENACKER et WERNER avaient indiqué en premier lieu qu'il pouvait être possible de doser le bismuth en réduisant le sel correspondant par le formol ou le chlorure stanneux, et en dissolvant le Bi précipité dans du chlorure ferrique ; le sel ferreux formé était apprécié par manganimétrie. Les résultats se sont montrés trop faibles. Différents réducteurs et solutions oxydantes furent étudiés. HANUS et GILECK utilisent l'aluminium en milieu alcalin comme agent de réduction et indiquent les proportions d'aluminium, de potasse et de sel de fer qui leur ont donné les meilleurs résultats.

La séparation du bismuth précipité proposée par KUBINA et PLICHTA (25) marque une nouvelle étape dans l'élaboration de la méthode. Enfin MAHLER (10) remplace le perchlorure de fer par le sulfate ferrique ; c'est cette technique qu'adopta M. Boutros. La dissolution du Bi réduit dans le sulfate ferrique répond au mécanisme suivant :

$$3\,(SO^4)^3\,Fe + 2\,Bi = (SO^4)^3\,Bi^2 + 6\,SO^4\,Fe$$

ce qui peut être écrit sous la forme ionique :

$$2\,Bi + 3\,Fe^{***} \longrightarrow 3\,Fe^{**} + 2\,Bi^{***}$$

La dissolution du bismuth est lente dans le réactif ferrique ; aussi y a-t-il intérêt, après la réduction du sel de bismuth, à opérer par décantation, même au cours de lavages successifs, afin de ne faire passer que le moins possible de bismuth sur le filtre. Après le derner lavage à l'eau distillée bouillie, on introduit le sulfate ferrique dans la fiole qui contient le bismuth réduit en grand excès. Il faut avoir soin d'agiter constamment jusqu'à complète dissolution, on filtre et les dernières traces de bismuth sont dissoutes par agitation sur le filtre en verre poreux d'Iena G 4 avec une fine baguette de verre. Il est bon de s'assurer après lavage du filtre que celui-ci traité par l'acide azotique donne un liquide qui, après dilution, ne précipite pas par addition d'iodure de potassium et de quinine. La moindre trace de bismuth donne naissance à la formation d'iodo-bismuthate de quinine de coloration rouge orangée.

M. Boutros se servit tout d'abord de formol en milieu alcalin pour réduire les sels étudiés. Le sous-nitrate de bismuth est pesé dans une fiole conique et mis en contact avec un excès de formol et d'alcali. On chauffe assez longtemps au B. M. Il apparaît peu à peu un précipité noir de Bi réduit. Il n'est pas recommandé de brusquer la réaction en chauffant trop fort, car le bismuth pourrait donner une solution colloïdale qui traverserait le filtre. La présence de bismuth dans le filtrat est décelée par la réaction à l'iodobismuthate de quinine. En opérant avec 0 gr. 20 de sous-nitrate, 5 cm³ d'alcali à 10 %, 5 cm³ de de formol et 20 cm³ d'eau, la teneur en Bi est de 70,05 %, alors que le dosage par calcination donne 71,6 % Bi. La réduction par le formol n'est donc pas complète puisqu'il en résulte une erreur de près de 2 % par défaut. Aussi l'auteur a-t-il cherché à améliorer cette technique en transformant au prélable le sel de bismuth en émétique soluble. Pour cela il ajoute une solution concentrée de sel de seignette au 1/5 à la liqueur primitive alcalinisée jusqu'à complète dissolution. La réduction du complexe tartro-bismuthique donne un résultat amélioré, mais l'erreur par défaut est encore de 1,5 % au lieu de 2 %.

Après la réduction par le formol en milieu alcalin, il étudia l'action du zinc en milieu alcalin. Le sous-nitrate est chauffé avec la poudre de zinc et de la soude à 10 % au B. M. pendant près de deux heures, puis l'excès de zinc est éliminé après filtration, avec de l'acide chlorhydrique dilué et tiède. En traitant 0 gr. 20 de sous-nitrate par 2 gr. de poudre de zinc et 10 cm³ d'alcali, le pourcentage en Bi trouvé est de 70,05 %, compor-

tant ainsi une erreur de 2 % comme dans la méthode précédente. Ici aussi la transformation du sous-nitrate en tartrate laisse encore subsister une erreur de 1,5 %.

Une troisième méthode de réduction en milieu alcalin réside dans l'emploi de l'aluminium en poudre. On obtient de meilleurs résultats dans les conditions suivantes: 0 gr. 20 de sel sont mis en contact avec 0 gr. 10 de poudre d'aluminium et 10 cc de NaOH à 10 %. On agite d'abord à froid, puis à la température du B. M. bouillant. L'erreur est toujours de 2 % par rapport à la méthoide pondérale du Codex.

En s'adressant à la réduction par la poudre de zinc en milieu acidé, il aboutit à de meilleurs résultats. Dans ce cas, le résultat ne diffère plus que de 1 % de celui obtenu par voie pondérale ; en opérant avec 30 cc de ClH au 1/3 et 2 gr. de poudre de zinc pour 0 gr. 20 de sous-nitrate. Il en est de même dans l'emploi de l'hypophosphite en milieu acide dans une solution débarrassée d'acide nitrique et acidifiée par ClH au 1/3, on verse de l'hypophosphite de sodium à 10 %. On chauffe au B. M. jusqu'à précipitation complète du Bi. 0 gr. 20 de sous-nitrate réduits par 45 $cm^3$ d'hypophosphite donnent une teneur en Bi de 71,75 %.

L'auteur fit les mêmes essais sur le carbonate et sous--gallate de bismuth. Les opérations sont identiques, mais les différentes réductions sont généralement plus aisées, aussi donnent-elles de meilleurs résultats. Les chiffres pour le carbonate sont les suivants :

80,15 Bi % par réduction par le formol en milieu alcalin;

79,8 Bi % avec la poudre de zinc en milieu alcalin;

80,15 Bi % avec la poudre de zinc en milieu acide ;

80,5 Bi % avec l'hypophosphite de Na en milieu acide.

La teneur en Bi du carbonate étant 80,9 % lorsqu'on procède par calcination, il s'agit donc d'une erreur respective de 0,90 %, 1,3 %, 0,9 % et 0,5 %. Il est à remarquer que la réduction par la poudre de zinc en milieu alcalin conduit à une perte notable de Bi égale à 2,5 %.

M. Boutros n'employa que le zinc et l'hypophosphite en milieu acide et l'aluminium en milieu alcalin pour réduire le sous-gallate de bismuth. Les résultats obtenus diffèrent de moins de 1 % de ceux obtenus par la méthode du Codex.

## DEUXIÈME CHAPITRE

—

# ETUDE PERSONNELLE TECHNIQUE UTILISÉE POUR LE DOSAGE DU BISMUTH CONSIDÉRATIONS SUR LE CHOIX DES SOLUTIONS TITRÉES EMPLOYÉES

———

L'examen de la présente technique a attiré notre attention d'une part sur le choix judicieux d'un réducteur convenable et d'autre part sur l'inconvénient de l'attaque lente du bismuth réduit par le sultate ferrique.

Sur le conseil de Monseur le Professeur CORDIER, nous nous sommes proposé de subsistuer au sulfate ferrique un oxydant d'action plus rapide et nous nous sommes adressé au mélange sulfochromique.

Le bismuth fraîchement réduit est attaqué facilement par les solutions sulfuriques de bichromate de potassium. La dissolution se fait beaucoup plus rapidement qu'avec le sulfate ferrique. Nous avons également examiné l'utilisation d'un mélange nitro-chromique dont l'emploi a été en particulier avantageusement signalé par CORDEBARD pour le dosage de l'alcool. Comme nous le verrons dans certaines conditions de concentration, la solution nitro-chromique oxyde presque instantanément le bismuth et constitue ainsi dans ce cas un réactif de choix. Ainsi, en résumé les opérations que nous avons effectuées au cours de l'essai du dosage volumétrique du bismuth sont les suivantes :

1) Réduction complète du sel étudié au moyen d'une technique que nous avons précisée avec soin;

2) Isolement du bismuth précipité par filtration et lavage à l'eau distillée bouillie ;

3) Dissolution du bismuth ainsi isolé dans un excès de solution sulfo-chromique ou nitro-chromique ;

4) Titrage de l'excès de liqueur chromique, soit directement avec une solution titrée de sulfate ferreux ammoniacal, soit par retour après addition d'un excès de solution de sulfate ferreux et dosage par manganimétrie.

Nous avons opéré sur les trois principaux sels de bismuth de la Pharmacopée : le sous-nitrate, le carbonate et le sous-gallate.

Comme nous l'avons annoncé dans notre introduction, nous nous sommes servi de deux réducteurs : hypophosphite de sodium en milieu acide et zinc en milieu acide, grâce auxquels nous avons abouti à une précipitation quantitative du bismuth.

Nous avons isolé le bismuth réduit par filtration à la trompe à vide sur un filtre en verre poreux Iena G. 4 ; nous avons lavé avec de l'eau distillée bouillie pour éliminer toute trace de réducteur. Nous avons ensuite dissous le bismuth dans la liqueur oxydante. La dissolution de Bi s'effectue d'après une réaction que l'on peut schématiser ainsi :

$$2\,CrO^3 \longrightarrow Cr^2O^3 + 3\,O$$

$$2\,Bi + 3\,O \longrightarrow Bi^2O^3$$

donc 2 Bi correspond à 2 Cr.

L'excès de solution chromique est réduit par une liqueur décinormale soigneusement titrée de sel ferreux en présence d'un indicateur interne : la diphénylbenzidine, selon l'équation :

$$2\,CrO^3 + 6\,FeO \longrightarrow Cr^2O^3 + 3\,Fe^2O^3$$

donc 1 Fe correspond à 1/3 Cr

et comme 1 Cr — à 1 Bi

donc 1 Fe — à 1/3 Bi

Par conséquent 1000 cc de $SO^4Fe$ — $\frac{N}{10}$ correspondent à — $\frac{B}{30}$,

c'est-à-dire à $\frac{209}{30} = 6{,}97$

et ainsi :

*1 cc de sol. $SO_4Fe$ — $\frac{N}{10}$ correspond à 0.00697 Bi.*

En opérant par chromomanganimétrie, nous avons ajouté une quantité déterminée et en excès de sel ferreux à la liqueur oxydante et apprécié cet excès au moyen d'une solution de

permanganate de potassium $\frac{N}{10}$ soigneusement titrée.

La réaction est classique :

$$10\ SO^4Fe + 2\ MnO^4K + 8\ SO^4H^2 = 5\ (SO^4)^3Fe^2 + 2\ SO^4Mn + SO^4K^2 + 8\ OH^2$$

ou plus simplement :

$$2\ FeO + O \longrightarrow Fe^2O^3$$

Par conséquent 1000 cc de sol. $MnO^4K$ $\frac{N}{10}$ correspondent à

$\frac{Fe}{10}$ soit à $\frac{Bi}{30}$, c'est-à-dire $\frac{209}{30} = 6{,}97$.

*1 cc de sol. $MnO_4K$ $\frac{N}{10}$ correspond donc à 0.00697. Bi.*

## SOLUTIONS TITRÉES EMPLOYÉES

Nous nous sommes servi au cours de nos essais de plusieurs solutions titrées dont nous indiquerons rapidement la composition et le mode de préparation :

### *1 - Solution sulfochromique.*

La concentration de la solution sulfochromique en acide et en bichromate dépend de la nature de la substance qu'on veut attaquer. Dans notre cas, il n'est pas question de réaliser une oxydation violente et brutale telle que la destruction d'une matière organique ou la dégradation d'une fonction. Il ne s'agit que de dissoudre du bismuth fraîchement réduit, c'est-à-dire un métal qui se trouve sous une forme particulièrement fragile. Notre solution chromique n'aura donc pas besoin d'être très concentrée, d'autant plus que nous travaillons sur une

petite prise d'essai. Monsieur le Professeur CORDIER nous a conseillé d'employer une solution décinormale de bichromate de potassium. Quant à la teneur en acide sulfurique de la solution, après plusieurs tâtonnements, nous nous sommes arrêté à une proportion de 20 cc d'acide sulfurique pur pour 100 cc de solution décinormale de bichromate de potassium. C'est avec cette solution ainsi constituée que nous sommes arrivé aux meilleurs résultats. La dissolution du bismuth quoique assez lente, est totale. La formule de notre solution sulfochromique est la suivante :

100 cc de sol. décinormale de $Cr^2O^7K^2$,

20 cc de $SO^4H^2$ pur.

Il est bien entendu que notre solution sulfochromique n'est pas forcément décinormale, d'ailleurs il est inutile d'avoir une solution exactement titrée car, dans tous nos dosages, nous opérons comparativement avec un essai témoin.

La solution décinormale de bichromate de potassium est obtenue en dissolvant 4 gr. 90 de $Cr^2O^7K^2$ cristallisé pur dans un litre d'eau distillée.

## 2 - *Solution nitrochromique.*

La liqueur habituellement utilisée par les auteurs, et en particulier précisée par CORDEBARD, est préparée par dissolution de bichromate de potassium dans l'acide nitrique pur. Une telle concentration en acide serait beaucoup trop forte pour oxyder le bismuth précipité. Par suite d'une réaction du bismuth sur l'acide azotique, il y a formation d'oxyde azotique, ce qui se traduit par la formation de vapeurs nitreuses et la réduction partielle de la liqueur chromique ; les résultats sont ainsi considérablement faussés.

Nous avons donc préparé une solution décinormale de $Cr^2O^7K^2$ que nous avons additionnée de quantités progressives d'acide azotique, jusqu'à obtention d'une teneur convenable en acide.

Nous avons adopté une concentration de :

150 cc de sol. décinormale de $Cr^2O^7K^2$,

100 cc de $NO^3H$ pur.

Cette liqueur réalise une attaque assez rapide sans être brutale.

*Conservation des solutions sulfochromique et nitrochromique :*

Les solutions chromiques doivent être conservées dans des conditions spéciales afin que leur titre reste stable au moins un certain temps. A cet effet, avant d'effectuer une série de manipulations, nous avons d'abord fait un essai témoin dont le chiffre sera maintenu quelques jours. Il est bon de ne préparer que de petites quantités de réactifs à la fois et de les conserver en flacons colorés bouchés à l'émeri et à l'abri des poussières ou vapeurs réductrices de l'atmosphère.

L'action des rayons solaires est particulièrement nocive pour la stabilité de la solution nitro-chromique ; l'acide azotique est partiellement décomposé avec dégagement de vapeurs rutilantes. Il faut avoir soin de manipuler dans une verrerie très propre et soigneusement dégraissée.

*3 - Solution décinormale de sulfate ferreux ammoniacal.*

L'emploi du sulfate ferreux en solution titrée est peu recommandable. MOHR conseille l'usage de sulfate ferroso-ammoniacal cristallisé $[(SO^4)^2\ Fe\ (NH^4)^2.\ 6\ H^2O]$ pour les raisons suivantes :

1. — Ce sel est fourni par le commerce dans un grand état de pureté.

2. — Il est très peu altérable, alors que le sulfate ferreux est trop rapidement oxydable.

3. — Il présente une particularité remarquable de contenir exactement le septième de son poids de fer pur, puisque sa molécule dont le poids est 392 renferme un atome de fer de poids égal à 56 et que $56 = \frac{392}{7}$

Le mode de préparation de cette solution d'après DENIGES nous a paru excellent.

« On introduit dans un matras jaugé de 100 cc :

50 cc d'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air,

4 cc de $SO^4H^2$ pur,

une pincée de $CO^3\ H\ Na$.

Après décomposition complète du carbonate acide de sodium on ajoute un centième de molécule, soit 3 gr. 92 de sulfate ferroso-ammoniacal cristallisé. On bouche le matras et on fait dissoudre le sel en agitant de temps en temps. Lorsque la dissolution est achevée, on complète le volume à 100 cc avec de l'eau distillée bouillie et refroidie à l'abri de l'air et on agite. »

Le titre de cette liqueur doit être vérifié à l'aide d'une solution exactement décinormale de permanganate de potassium.

Les sels de fer bivalent sont assez stables en présence d'acide sulfurique. Il est néanmoins préférable de conserver la solution dans des flacons colorés et bouchés.

Quant à la solution de $MnO^4K$ N/10, nous avons déterminé son titre au moyen de l'oxalate d'ammonium.

*Indicateur employé.*

La précision d'un dosage dépend essentiellement de la sensibilité et de la fidélité du virage qui indiquera la fin de la réaction. L'indicateur de choix en chromométrie est la diphényl-benzidine. Cet indicateur a été préconisé par M. le Professeur THIVOLLE qui en a montré son avantage. La diphénylbenzidine est un produit intermédiaire formé au cours de l'oxydation de la diphénylamine. Les différents stades de la transformation de la diphénylamine en dérivé coloré violacé furent expliqués d'une manière précise par MARQUEYROL et MURAOUR (25) en 1914.

Il y aurait d'abord production de tétraphénylhydrazine qui, sous l'influence de l'acide sulfurique, donnerait de la diphénylbenzidine. Ce dernier produit incolore passe directement avec fixation d'un atome d'oxygène à l'état de sel sulfoquinonique de vive coloration violacée. Il en résulte que la diphénylbenzidine présente une plus grande sensibilité que la diphénylamine. La coloration bleue apparaîtra en présence de petites traces d'oxydant ; c'est ce qui a permis son utilisation comme indicateur pour des microdosages. Au contraire, l'emploi de la diphénylamine n'est indiqué qu'en présence de forte proportion d'oxydant qui pourrait réaliser toute la série de transformation jusqu'au stade de sel quinonique, ce qui entraîne des perturbations dans les dosages.

Nous nous sommes servi pour notre dosage d'une solution à 1 % de diphénylbenzidine dans $SO^4H^2$ à 70 % en volume ; une petite quantité de cette solution nous a été offerte par Monsieur WEISKOPFF, que nous remercions sincèrement. Voici la meilleure méthode de préparation de la diphénylbenzidine

telle qu'elle est décrite par MARQUEYROL et MURAOUR et mise au point par M. le Professeur THIVOLLE :

« On prépare un mélange de 50 cm³ d'acide sulfurique à 66° et 150 cm³ d'eau, dans lequel on verse après refroidissement une dissolution de 8 gr. de diphénylamine dans 20 cm³ d'acide acétique. On introduit alors en agitant une dissolution de 4,7 gr. de bichromate de soude dans 200 cm³ d'eau et 29 cm³ d'acide sulfurique au 1/4.

« La température s'élève rapidement (de 13 à 27°). On continue à agiter pendant cinq minutes. On verse alors le liquide dans un ballon de 2 litres contenant 100 cm³ de bisulfite de soude à 27 Bé et 400 cm³ d'eau. Il se forme un précipité vert foncé. On chauffe au B. M. jusqu'au moment où le précipité devient brun clair (vers 60 - 70°). On laisse refroidir, on filtre, on lave à l'eau, puis à l'alcool pour éliminer les traces de diphénylamine qui ont pu échapper à l'oxydation.

« Le produit séché est repris par le toluène à l'ébullition. On filtre à chaud. Par refroidissement la diphénylbenzidine cristallise (rendement 60 %). »

Son addition à la liqueur oxydante développe une coloration violette qui passe au bleu par affusion de sulfate ferreux. Cette dernière teinte s'éclaircit de plus en plus pour virer au vert grisâtre par addition d'une goutte de réducteur en excès. Il ne faut pas mettre trop d'indicateur qui retarderait le virage ; sept gouttes suffisent pour une prise d'essai.

*Réaction à l'iodobismuthate de quinine.*

Pour se rendre compte de l'absence ou de la présence de quantités imperceptibles de bismuth dans une solution, on a recours à la réaction de l'iodobismuthate de quinine. Dans notre cas, il est indispensable de s'assurer d'une précipitation totale du bismuth en recherchant dans le filtrat la moindre trace de ce sel qui aurait échappé à l'action du réducteur.

L'iodure de potassium et la quinine ne forment de complexe coloré avec de faibles quantités de bismuth qu'en solution peu acide et à froid. Il suffit que le milieu soit assez acide pour que l'iodobismuthate de Bi n'apparaisse pas. Nous nous sommes placé dans les conditions qui rendent la réaction d'une fidélité extrême en manipulant de la manière suivante :

Dans un tube à essai nous avons mis 2 cc de notre filtrat que nous avons additionné d'une solution concentrée de bicarbonate de sodium jusqu'à commencement de précipitation. Avec quelques nouvelles gouttes de filtrat, on fait disparaître ce louche. C'est dans la liqueur ainsi neutralisée que l'on verse

1 cc de solution d'iodure de potassium à 10 % puis goutte à goutte la solution peu acide de quinine de 2 $^{0}/_{00}$. En présence de la moindre trace de bismuth le liquide devient opalescent, mais en présence d'une quantité plus appréciable de ce sel, il apparaît un précipité rouge orangé.

———

TROISIÈME CHAPITRE

—

## DOSAGE DU BISMUTH PAR OXYDATION SULFOCHROMIQUE

### (Chromométrie Indirecte)

*Sous-nitrate de bismuth lourd.*

La première phase dans la marche de nos opérations est une précipitation quantitative du bismuth à partir du sel étudié. En reprenant les essais de réduction cités par M. BOUTROS, en faisant varier les proportions de réactifs entrant en jeu, nous nous sommes rendu compte que les méthodes en milieu alcalin donnent souvent une réduction incomplète. En milieu acide au contraire à l'aide de zinc et d'hypophosphite de sodium nous sommes arrivé à élaborer une technique plus précise.

*Réduction par l'hypophosphite de sodium en milieu légèrement acide.*

0 gr. 10 de sous-nitrate de bismuth sont pesés très exactement dans un Erlenmeyer de 100 cc. On ajoute 5 gouttes d'acide sulfurique pur et on chauffe à feu modéré pour chasser l'acide nitrique. Pour se débarrasser des vapeurs acides remplissant la fiole, on peut réaliser une aspiration avec la trompe à vide. On laisse refroidir et on reprend par 25 à 30 cc ClH 2/3 N. Après dissolution totale on ajoute 25 cc de solution d'hypophosphite de sodium à 20 %. On chauffe au B. M. bouillant pendant 5 heures. Pour éviter une trop grande concentration du liquide, on peut boucher la fiole avec un bouchon traversé par un tube effilé. Le bismuth précipite en noir, la réduction est complète lorsque le liquide surnageant est limpide et ne donne plus la réaction de l'iodo-bismuthate de quinine. On rassemble le bismuth en inclinant la fiole, on décante le liquide en le versant sur un filtre en verre poreux Iena G 4 ; afin de ne rien perdre des par-

ticules éventuellesment entraînées. On lave le bismuth avec de l'eau distillée bouillie et refroidie pour éliminer toute trace d'hypophosphite.

*Dissolution et titrage du bismuth dans la solution sulfochromique.*

Le bismuth isolé est dissout dans 20 cc de solution sulfochromique. La dissolution est assez rapide si on l'accélère par agitation. Comme la réduction avait nécessité un chauffage prolongé le bismuth se trouve sous une forme agglomérée qui rend l'attaque par la solution oxydante plus difficile. A cette liqueur on ajoute 50 cc exactement mesurés de solution de sel de Mohr à 30 %, c'est-à-dire une quantité supérieure à celle qui est nécessaire pour réduire l'excès d'oxydant. La proportion de sulfate ferreux non utilisée est titrée par une solution de $MnO^4K$ N/10. Le virage se traduit par la transformation brusque de la teinte verte développée par l'addition de sel de Mohr en coloration bleue-violette.

Soit N cc de $MnO^4K$ $\frac{N}{10}$ versés.

— *Essai témoin :*

Au lieu d'opérer avec des solutions rigoureusement titrées de liqueur chromique et de réducteur il nous a paru plus simple et plus précis de refaire un dosage témoin sur les mêmes quantités de solution sulfochromique et de sel ferreux, en absence de bismuth.

Dans une fiole conique on mesure exactement 20 cc de solution sulfochromique et 50 cc de la solution de sel de Mohr à 30 %. On verse le $MnO^4K$ $\frac{N}{10}$ jusqu'à même virage que précédemment.

Soit n cc de $MnO^4K$ $\frac{N}{10}$ versés.

Par simple différence, on déduit la quantité de $MnO^4K$ $\frac{N}{10}$ correspondant au bismuth.

$(N - n) \times 0{,}00697$ = gr Bi dans la prise d'essai.

$$\frac{(N - n) \times 0{,}00697 \times 100}{0{,}10} = \text{gr Bi \%}.$$

Le tableau suivant résume les résultats que nous avons obtenus.

RÉSULTATS

| Poids de s/nitrate de Bi | $\frac{2}{3}$ ClH — N | Réducteur $PO^2H$ Na à 20 % | (N — n) | Volume de $\frac{N}{10}$ $MnO^4K$ | Bi % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | % |
| 0 gr 10 | 25 cc | 20 cc | 29,25 — 19,1 | 10,15 cc | 70,14 |
| 0 gr 10 | 27 cc | 20 cc | 29,1 — 18,9 | 10,2 cc | 71,09 |
| 0 gr 10 | 27 cc | 25 cc | 28,95 — 18,7 | 10,25 cc | 71,44 |

Nous nous sommes rendu compte de la valeur de ces résultats en effectuant un dosage pondéral selon la méthode du Codex sur le même produit.

On calcine au rouge sombre 1 gramme exactement pesé de sous-nitrate de bismuth en suivant les précautions déjà indiquées au début de notre travail.

Nous avons trouvé une teneur en $Bi^2O^3$ égale à 79,55 %, c'est-à-dire correspondant à 71,35 % de Bi.

En comparant les derniers chiffres du dosage volumétrique avec celui trouvé par calcination, nous pouvons affirmer la totalité de la réduction par l'hypophosphite et l'exactitude du titrage par chromomanganimétrie.

*Réduction par le zinc en milieu acide.*

Malgré l'excellent résultat obtenu, nous avons examiné l'action d'un autre agent de réduction ; le réactif hypophosphoreux ayant une action trop lente. Aussi avons-nous essayé l'action du zinc en milieu acide. 0 gr. 10 de sous-nitrate exactement pesés dans une fiole conique sont dissous au moyen de 25 cc ClH à 20 %. On ajoute 0 gr. 95 de poudre de zinc et on laisse reposer jusqu'à cessation de dégagement gazeux et disparition de la couleur grise indiquant la présence de zinc. En 25 minutes et à froid la réduction est achevée. On peut s'assurer que la totalité du bismuth a été précipité en essayant la réaction à l'iodobismuthate de quinine. Nous avons déterminé avec soin la proportion optima de zinc nécessaire pour obtenir une réduction complète, nous avons également fixé la concentration en acide qui nous a permis de dissoudre le sel dans une quantité moyenne de solvant.

*Dissolution et titrage du bismuth.*

Après avoir recueilli et lavé le bismuth nous l'avons dissous dans 20 cc de solution sulfochromique. Il est à noter que cette dissolution est assez aisée, car le bismuth réduit par le zinc se trouve sous une forme plus finement divisée que celle obtenue par l'hypophosphite. Nous avons additionné cette solution de 50 cc de sol. de sel de Mohr à 30 % qui produit une belle coloration verte. On verse le $MnO^4K$ $\frac{N}{10}$ par goutte jusqu'à l'apparition d'une teinte bleue-violette indiquant la fin de la réaction.

Soit N le nombre de cc de $MnO^4K$ $\frac{N}{10}$ versés.

— *Essai témoin :*

Par mesure d'exactitude, il est indispensable de se baser sur un essai témoin récemment effectué. La teinte du virage de l'essai témoin doit être la même que celle du dosage avec le bismuth. Nous avons réalisé cette condition en nous arrêtant à la deuxième goutte qui produit le virage voulu.

Soit n le nombre de cc de $MnO^4K$ $\frac{N}{10}$ versés.

$$\frac{(N - n) \times 0{,}00697 \times 100}{0{,}10} = \text{gr Bi \%}$$

RÉSULTATS

| Poids de s/nitrate de Bi | $C_1H$ 20 % | Réducteur Poudre de Zn | (N — n) en $MnO^4K$ 1,01 N/10 | Volume de $Mno^4K$ N/10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | % |
| 0 gr 10 | 30 cc | 0,95 | 30,25 — 20,25 | 10,20 cc | 71,09 |
| 0 gr 10 | 25 cc | 0,98 | 30,4 — 28,35 | 10,15 cc | 70,14 |
| 0 gr 10 | 25 cc | 0,95 | 30,4 — 20,25 | 10,25 cc | 71,44 |

La réduction par le zinc en milieu acide donne des résultats aussi exacts que celle par l'hypophosphite, tout en étant bien plus rapide et en facilitant les manipulations ultérieures.

CARBONATE DE BISMUTH

Après avoir mis au point cette technique pour le dosage de sous-nitrate, nous l'avons appliquée au cas du carbonate basique de bismuth.

*Réduction par l'hypophosphite de sodium en milieu légèrement acide.*

Nous avons pesé notre prise d'essai de 0 gr. 10 dans un Erlenmeyer. Une telle manipulation peut paraître délicate. On y arrive cependant en se servant d'agitateur à extrémité aplatie ; elle est préférable, car elle évite tout transvasement de bismuth exposant à une perte involontaire. On fait dissoudre dans 25 cc ClH 2/3 N, quantité strictement nécessaire pour la dissolution sans grand excès. Nous avons constaté que l'excès d'acide, loin de hâter la réduction, la retarde au contraire, tout en consommant plus de réducteur. On ajoute 25 cc de solution d'hypophosphite de sodium à 20 %. On chauffe au B. M. bouillant. Le liquide surnageant — devenu noir — s'éclaircit progressivement. La précipitation est achevée au bout de 4 heures. Avant de retirer la fiole du feu on s'assure que la réaction à l'iodobismuthate de quinine est négative sur le liquide surnageant.

*Dissolution et titrage du bismuth.*

Le bismuth sera isolé par décantation et filtration sur le filtre Iena G 4 et lavé avec soin à l'eau distillée bouillie et refroidie. Il sera traité jusqu'à dissolution dans 20 cc exactement mesurés de sol. sulfochromique. La suite du dosage par le sel de Mohr et le $MnO^4K$ N/10 se fait comme précédemment pour le sous-nitrate. Nous exposons dans le tableau suivant la marche de nos essais :

RÉSULTATS

| Poids de carbonate de Bi | $\frac{2}{3}$ ClH - N | Réducteur Hypophosphite de Na à 20 % | (N — n) en $MnO^4K$ 0,97 N/10 | Volume de N $Mno^4K$ — 10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | % |
| 0 gr 10 | 30 cc | 20 cc | 30,725 — 18,8 | 11,57 cc | 80,64 |
| 0 gr 10 | 28 cc | 25 cc | 30,75 — 18,8 | 11,59 cc | 80,78 |
| 0 gr 10 | 25 cc | 25 cc | 30,675 — 18,7 | 11,61 cc | 80,92 |

Une calcination de sel nous permettra de juger de l'exactitude de nos résultats. Un gramme de carbonate est desséché,

ensuite calciné au rouge sombre dans un creuset de porcelaine taré jusqu'à transformation totale en $Bi^2O^3$. On pèse. La teneur trouvée en $Bi^2O^3$ est égale à 90,20 %, ce qui correspond à 80,90 en Bi %. Notre technique s'est donc montrée excellente pour le carbonate comme pour le sous-nitrate puisqu'elle permet de trouver une teneur en Bi sensiblement la même que celle donnée par le dosage pondéral.

*Réduction par le zinc en milieu acide*

Il est à prévoir qu'ici aussi un réglage convenable des proportions d'acide et de zinc devra nous conduire à des résultats constants. La manière d'opérer restera la même que précédemment en respectant les quantités des réactifs avec lesquelles nous avons pu obtenir une précipitation complète du bismuth.

Dans une fiole conique on traite 0,10 de carbonate par 25 de ClH 2/3 N et 0,90 de poudre de zinc. La réaction est quantitative lorsque le zinc ayant disparu, le précipité de bismuth réduit est homogène et noir. La réduction est achevée en 20 à 25 minutes. Au cours de nos manipulations, nous avons pu relever une propriété assez curieuse du Bi ainsi obtenu : ce métal peut être attaqué par le milieu acide dans lequel il a été formé, pour peu qu'on l'y laisse séjourner. Il faut également éviter le contact du bismuth avec l'air dont l'action oxydante nuirait au dosage. Le bismuth doit être gardé pendant le lavage sous une couche d'eau distillée bouillie et refroidie.

La dissolution et la titration du bismuth isolé s'effectuent comme nous l'avons cité à la fin de la réduction par l'hypophosphite.

Nous signalons dans le tableau ci-dessous les résultats trouvés :

RÉSULTATS

| Poids de carbonate de Bi | $\frac{2}{3}$ ClH — N | Réducteur Poudre de Zn | (N — n) en $MnO^4K$ 0,98 N/10 | Volume de N $MnO^4K$ — 10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | % |
| 0 gr. 10 | 30 cc | 0,80 | 30,35 — 18,55 | 11,56 cc | 80,57 |
| 0 gr. 10 | 25 cc | 0,85 | 30,375 - 18,55 | 11,58 cc | 80,77 |
| 0 gr. 10 | 25 cc | 0,90 | 30,4 — 18,55 | 11,61 cc | 80,92 |

## SOUS-GALLATE DE BISMUTH

Avec le dermatol nous nous sommes adressé à un autre groupe de corps que ceux que nous avons précédemment étudiés. Nous avons à faire ici à un sel organique. Il semble intéressant de relever les particularités que présentera son dosage.

*Réduction par l'hypophosphite de sodium en milieu légèrement acide.*

La réduction du sel se fait suivant les indications que nous avons données au cours de notre étude des deux corps précédents.

Notre prise d'essai de 0 gr. 10 est dissoute dans 23 cc d'acide chlorhydrique 2/3 N. On chauffe au B. M. bouillant. On observe un noircissement puis un éclaircissement du liquide surnageant le bismuth. La précipitation totale est obtenue après 2 heures 1/2 de chauffage continuel. La réduction fut donc très rapide par rapport à celle des autres sels. C'est ainsi que l'étude de ce sel nous a donné le moins de peine pour la facilité remarquable de sa dissociation.

*Dissolution et titrage du bismuth.*

On continue le dosage comme pour le sous-nitrate et le carbonate en dissolvant le Bi réduit dans 20 cc de solution sulfochromique. La dissolution est très rapide, la réduction ayant eu lieu en un temps assez court de chauffage. On additionne de 50 cc de sol. de sel de Mohr à 30 % dont on titre l'excès par $MnO^4K$ N/10.

*— Essai témoin :*

Un deuxième dosage a été fait sur les mêmes quantités de liqueurs chromique et ferreuse exemptes de Bi. Si N est le nombre de centimètres cubes de permanganate versés dans notre dosage et n le nombre de centimètres cubes nécessaires pour l'essai témoin, le Bi % en grammes sera égal à :

$$\frac{(N - n) \times 0{,}00697 \times 100}{0{,}10}$$

RÉSULTATS

| Poids de s/gallate de Bi | 2 ClH — N 3 | Réducteur $PO^2H$ Na à 20 % | (N — n) en $MnO^4K$ 0,926 N-10 | Volume de N $MnO^4K$— 10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | % |
| 0 gr. 10 | 20 cc | 20 cc | 21,75 — 14,5 | 6,72 cc | 46,84 |
| 0 gr. 10 | 25 cc | 25 cc | 21,75 — 14,45 | 6,76 cc | 47,11 |
| 0 gr. 10 | 23 cc | 25 cc | 21,75 — 14,4 | 6,81 cc | 47,46 |

La teneur en bismuth que nous venons de trouver est-elle exacte ? Nous avons déterminé la quantité de bismuth que ce produit pourrait renfermer par la méthode qui est supposée la plus juste : la calcination méthode du Codex.

Un gramme de dermatol pesé dans un creuset en porcelaine préalablement calciné et taré est chauffé sur un feu modéré, puis au rouge sombre sans fondre le produit. Cette manipulation exige une précaution supplémentaire pour un sel organique tel que le sous-gallate. Après avoir chauffé modérément, on humecte le résidu avec quelques gouttes d'acide nitrique pur, on continue à incinérer. On répète l'opération deux fois au moins. On évite ainsi la réduction de l'oxyde de Bi, et la calcination, une fois terminée, on aura à faire uniquement à du $Bi^2O^3$. On pèse. On a trouvé 52,83 % de $Bi^2O^3$ d'où on a déduit une teneur en Bi égale à 47,38 %.

Nous nous sommes rendu compte que les résultats trouvés par l'oxydation chromique sont excellents, à condition que la réduction soit rigoureuse.

*Réduction par le zinc.*

La réduction par le zinc dont nous étions très satisfaits pour le sous-nitrate et le carbonate se montrera tout aussi aisée pour le dermatol.

On dissout 0 gr. 10 de sous-gallate pesé dans Erlenmeyer dans 25 ClH 2/3 N. On verse dans ce soluté 0 gr. 42 de poudre de zinc. La réduction se fait à froid ; elle nécessite 20 minutes.

*Dissolution et titrage du bismuth.*

L'isolement, le lavage, la dissolution et le titrage du bismuth se font de la même manière que celle que nous avons exposée. Nous nous contentons de donner le tableau suivant qui explique la marche de nos expériences.

RÉSULTATS

| Poids de s/gallate de Bi | $\frac{2}{3}$ ClH — N | Réducteur Poudre de Zn | (N — n) en $MnO^4K$ 0,98 N/10 | Volume de N $MnO^4K$ — 10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | % |
| 0 gr. 10 | 23 cc | 0,40 | 25,375 — 18,5 | 6,74 cc | 46,97 |
| 0 gr. 10 | 25 cc | 0,45 | 25,425 — 18,5 | 6,78 cc | 47,26 |
| 0 gr. 10 | 25 cc | 0,45 | 25,45 — 18,5 | 6,81 cc | 47,46 |

Le dernier chiffre coïncide avec celui trouvé par réduction par l'hypophosphite et celui donné par le dosage pondéral ; il ne laisse donc plus aucun doute sur l'exactitude de notre technique.

Qu'en est-il de la précision de cette méthode pondérale sur laquelle nous nous basons ? Généralement on admet que des manipulations comportant des filtration, lavage, calcination et pesée entraînent une certaine imprécision dans les résultats. Cette considération ne s'applique pas à notre cas où il ne s'agit que d'une simple calcination du sel de bismuth. D'autre part, il suffit d'avoir refait un certain nombre de fois ce dosage pour être capable d'en tirer les meilleurs résultats.

Nous pouvons donc affirmer que les chiffres obtenus par calcination, sur lesquels nous appuyons nos résultats volumétriques peuvent être tenus comme fort justes.

## QUATRIÈME CHAPITRE

# CHROMOMÉTRIE DIRECTE

Nous étions assuré désormais, grâce à nos deux méthodes de réduction d'une précipitation quantitative du Bi, et comme la solution sulfochromique s'était montrée un excellent dissolvant de ce métal, il ne restait plus qu'à essayer de simplifier le dosage. C'est ce qui nous a amené à titrer l'excès de liqueur oxydante par une solution décinormale d'un réducteur, le sulfate ferreux ammoniacal, en présence de diphénylbenzidine comme indicateur.

Nous nous abstiendrons de revenir à nouveau sur la première phase de notre dosage concernant l'obtention du bismuth par chacune de nos deux méthodes de réduction. Nous étudierons directement l'oxydation et la titration du Bi par cette nouvelle technique.

### SOUS-NITRATE DE BISMUTH

Le bismuth isolé et lavé est dissous dans 25 cc de solution sulfochromique. On ajoute VII gouttes de diphénylbenzidine qui colore le milieu en violet. Une burette garnie d'une solution de sel de Mohr N/10 soigneusement titrée nous permettra de verser le réactif goutte à goutte. Après chaque affusion de réducteur, on agite la fiole par un mouvement de rotation pendant quelques secondes. La coloration violette se transforme d'abord en une belle coloration bleue qui s'éclaircit de plus en plus, puis passe au vert grisâtre, ce qui indique la fin de la réaction. Comme nous l'avons expliqué à propos de notre étude sur la diphénylbenzidine, la coloration violette en milieu oxydant est due à la transformation de l'indicateur en sulfoquinone. Ce dernier corps retourne à l'état initial incolore à la première goutte d'un excès de réducteur.

Soit P cc de solution de sel de Mohr N/10 versés.

— *Essai témoin :*

La même quantité de solution sulfochromique exactement mesurée sera titrée par le sel de Mohr en présence de VII gouttes d'indicateur jusqu'à apparition d'un même virage.

Soit P' cc de sel de Mohr N/10 nécessaires en absence de bismuth.

Nous avons déjà dit que 1 cc de sel ferreux correspond à 0,00697 de Bi.

$$\text{Par conséquent } \frac{(P' - P) \times 0{,}00697 \times 100}{0{,}10} = \text{Bi } \%$$

RÉSULTATS

| Poids de s/nitrate de Bi | Réducteurs employés | (P' — P) | Volume de sel de Mohr N/10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|
| 0 gr. 10 | 25 cc $PO^2H$ Na à 20 % (25 à 30 cc ClH 2/3 N) | 22,3 — 12,175 (en sel de Mohr 1,01 N/10) | 10,23 cc | 71,30 % |
| 0 gr. 10 | 0 gr 95 poudre de Zn 25 ClH 20 % | 22,3 — 12,25 (en sel de Mohr 1,02 N/10) | 10,25 cc | 71,44 % |

Dans le tableau ci-dessus nous avons noté les chiffres qui restèrent constants au cours de la répétition de nos dosages. La similitude de ces résultats avec ceux obtenus par titrage indirect témoigne de leur exactitude. La titration directe du bismuth dans la solution sulfochromique ayant prouvé sa simplicité et sa précision, nous continuerons de l'appliquer aux autres sels.

CARBONATE DE BISMUTH

La quantité de bismuth en main sera traitée par 25 cc de solution sulfochromique. On ajoute VII gouttes de diphénylbenzidine et on continue le dosage comme nous l'avons suffisamment précisé pour le sous-nitrate.

— *Essai témoin :*

Cet essai est identique au précédent.

Nous nous contentons d'exposer les résultats trouvés dans le tableau suivant :

RÉSULTATS

| Poids de carbonate de Bi | Réducteurs employés | (P' — P) | Volume de sel de Mohr N/10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|
| 0 gr. 10 | 25 cc $PO^2H$ Na à 20 %<br>25 cc ClH 2/3 N | 22,3 — 10,8<br>(en sel de Mohr 1,01 N/10) | 11,61 cc | 80,92 % |
| 0 gr. 10 | 0 gr. 90 poudre de Zn<br>25 cc ClH 2/3 N | 22,3 — 10,925<br>(en sel de Mohr 1,02 N/10) | 11,60 cc | 80,85 % |

SOUS-GALLATE DE BISMUTH

Nous dissolvons cette fois le bismuth dans 20 cc de solution sulfochromique. Nous avons en effet constaté dans nos dosages précédents qu'une quantité supérieure d'oxydant n'accélère pas la dissolution du bismuth. La rapidité de celle-ci ne dépend pas de la quantité de réactif mis en jeu, mais de l'activité de la liqueur oxydante. Après addition de VII gouttes d'indicateur, nous poursuivons notre dosage en versant la solution titrée ferreuse jusqu'à apparition de la teinte vert-grisâtre indiquant le terme de la réaction. Un essai témoin est effectué avec la même quantité de solution sulfochromique exempte de Bi.

L'équation $\frac{(P' - P) \times 0{,}00697 \times 100}{0{,}10}$ donne la teneur en Bi %.

RÉSULTATS

| Poids de s/gallate de Bi | Réducteurs employés | (P' — P) | Volume de sel de Mohr N/10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|
| 0 gr. 10 | 25 cc $PO^2H$ Na à 20 %<br>25 cc ClH 2/3 N | 17,9 — 11,175<br>(en sel de Mohr 1,01 N/10) | 6,79 cc | 47,32 % |
| 0 gr. 10 | 0 gr. 42 poudre de Zn<br>25 cc ClH 2/3 N | 17,9 — 11,225<br>(en sel de Mohr 1,02 N/10) | 6,8 cc | 47,40 % |

Nous tenons à attirer l'attention sur les précisions qu'on peut obtenir si on se sert dans ces dosages d'une burette divisée en vingtième de centimètre cube. Le virage étant très sensible exige que l'affusion du réducteur soit faite par très petites gouttes ; d'ailleurs, nous constatons qu'une telle manipulation plus minutieuse nous a permis d'obtenir des résultats très satisfaisants.

## CINQUIÈME CHAPITRE

# DOSAGE DU BISMUTH PAR OXYDATION NITROCHROMIQUE

L'acide nitrique peut également être employé et remplacer l'acide sulfurique pour l'obtention de solutions oxydantes nitrochromiques.

Ce fut CORDEBARD (26) qui releva le premier en 1938 l'intérêt que pouvait présenter une telle solution pour l'oxydation de certains corps. Il en étudia la concentration, les conditions de stabilité et le mode de préparation. Mais la formule qu'il donne ne pouvait nous servir dans nos dosages. Nous avons déjà indiqué à quelles proportions de bichromate de potassium et d'acide nitrique nous avons eu recours pour préparer notre solution.

Nous avons opéré d'abord par chromomanganimétrie en essayant de doser l'excès de cette solution chromique à l'aide de sel de Mohr et de $MnO^4K$ N/10, comme il a été fait pour la solution sulfochromique. Malheureusement nous avons constaté que la présence de l'acide azotique entraînait des perturbations dans l'appréciation du virage de permanganate. Malgré nos efforts, nous avons dû renoncer à nos essais de nitrochromomanganimétrie. Il ne resta plus qu'à tenter un dosage direct de l'excès d'oxydant par la solution décinormale de sel de Mohr en présence de diphénylbenzidine.

### SOUS-NITRATE DE BISMUTH

La prise d'essai de sous-nitrate est traitée par les quantités d'acide et d'hypophosphite de sodium à 20 % ou de zinc qui nous avaient permis d'obtenir une précipitation totale du bismuth. Les modes opératoires de ces deux méthodes de réduction ont été exposés précédemment.

Le bismuth que l'on a séparé et lavé par décantation et filtration, obtenu à partir de 0 gr. 10 de sous-nitrate et traité

dans la fiole et sur le filtre Iena G.4 par 20 cc de solution nitrochromique. La dissolution est achevée en 15 minutes. On ajoute VII gouttes de diphénylbenzidine. Cet indicateur passe par les mêmes phases colorées que lors du dosage sulfochromique. Il revêt d'abord une coloration violette en milieu oxydant pour passer au bleu-azur puis vert-grisâtre par affusion de sel de Mohr N/10. Nous nous sommes arrêté dans l'addition du réducteur à la seconde goutte qui produisait un virage net.

Soit V cc de sel de Mohr N/10 ainsi versés.

Une même quantité de solution nitrochromique est dosée par le sel de Mohr N/10 jusqu'à virage indiqué.

Soit V' cc de réducteur utilisés.

La teneur en Bi est donnée par le rapport :

$$\frac{(V' - V) \times 0{,}00697 \times 100}{0{,}10} = \text{Bi \%}.$$

RÉSULTATS PAR OXYDATION NITRO-CHROMIQUE

| Poids de s/nitrate de Bi | Réducteurs employés | V' — V) | Volume de sel de Mohr N/10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|
| 0 gr. 10 | 20 cc $PO^2H$ Na à 20 %<br>25 à 30 cc ClH 2/3 N | 13,1 — 2,85 | 10,25 cc | 71,44 % |
| 0 gr. 10 | 0 gr. 96 Poudre de Zn<br>25 ClH 20 % | 13,3 — 3,175 (en sel de Mohr 1,01 N/10) | 10,23 cc | 71,30 % |

En confrontant ces chiffres avec ceux que nous avons obtenus dans les deux premières techniques, nous nous apercevons de la constance des résultats. Il est donc possible de réaliser un aussi bon dosage du bismuth par oxydation nitrochromique. Nous avons jugé utile de généraliser cette technique pour les deux autres sels.

CARBONATE DE BISMUTH

La précipitation totale du bismuth étant achevée, et le métal débarrassé de toutes traces de réducteur, on le dissout dans 20 cc de solution nitrochromique exactement mesurés. Le Le passage de cette solution sur le filtre Iena y entraîne les particules de Bi qui restèrent dans les pores. Fiole et filtre

sont lavés à plusieurs reprises avec 20 cc d'eau distillée bouillie et refroidie que l'on joint à la liqueur à titrer. En poursuivant le dosage par addition de sel de Mohr N/10 jusqu'au virage de l'indicateur, nous obtenons les résultats suivants :

RÉSULTATS PAR OXYDATION NITRO-CHROMIQUE

| Poids de carbonate de Bi | Réducteurs employés | (V' — V) | Volume de sel de Mohr N/10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|
| 0 gr. 10 | 25 cc $PO^2H$ Na à 20 %<br>23 cc ClH 2/3 N | 12,8 — 1,3<br>(en sel de Mohr 1,01 N/10) | 11,61 cc | 80,92 % |
| 0 gr. 10 | 0 gr. 90 poudre de Zn<br>25 cc ClH 2/3 N | 13,2 — 1,375<br>(en sel de Mohr 0,98 N/10) | 11,59 cc | 80,78 % |

SOUS-GALLATE DE BISMUTH

La petite quantité de bismuth provenant de notre prise d'essai de 0,10 de dermatol, est très facilement soluble dans 20 cc de solution nitrochromique. Le dosage ultérieur par le sel de Mohr N/10 n'offre aucune particularité.

Voici les résultats auxquels nous avons abouti :

RÉSULTATS PAR OXYDATION NITRO-CHROMIQUE

| Poids de s/gallate de Bi | Réducteurs employés | (V' — V) | Volume de sel de Mohr N/10 | Bi % |
|---|---|---|---|---|
| 0 gr. 10 | 25 cc $PO^2H$ Na à 20 %<br>23 cc ClH 2/3 N | 12,7 — 5,9 | 6,8 cc | 47,39 % |
| 0 gr. 10 | 0 gr. 45 poudre de Zn<br>25 cc ClH 2/3 N | 13,1 — 6,275<br>(en sel de Mohr 0,98 N/10) | 6,78 cc | 47,26 % |

Un parallèle entre ces chiffres et ceux donnés par les deux autres techniques nous permettra de considérer ces résultats comme très satisfaisants.

# CONCLUSIONS

Nous avons repris l'étude du dosage volumétrique du bismuth dont le principe repose sur une réduction préalable du sel par un réducteur approprié et sur la dissolution du bismuth dans un réactif oxydant dont on peut apprécier la quantité utilisée au cours de la réaction.

Tenant compte des observations faites au cours d'une étude antérieure à la nôtre, nous avons étudié le remplacement de la solution de sulfate ferrique, dont l'action assez lente sur le bismuth présentait certains inconvénients, par une solution chromique d'action beaucoup plus rapide.

Nous avons étudié les modalités de réduction des sels de bismuth analysés ; nous n'avons retenu que l'action de l'hypophosphite de sodium en milieu légèrement acide et celle du zinc en milieu acide. En faisant varier les proportions d'acide et de réducteur dans ces deux méthodes nous avons pu déterminer les quantités optima de réactifs qui permettent d'effectuer une réduction totale. Si le premier réactif hypophosphoreux présente l'inconvénient d'une action un peu lente, le second nous a donné par contre des résultats très rapides et beaucoup plus pratiques. D'autre part la réduction par le zinc étant réalisée à froid, le bismuth présente ainsi une forme très facilement oxydable et par conséquent rapidement attaquable ultérieurement par le réactif oxydant.

Nous avons étudié l'oxydation par une solution sulfochromique et précisé les modalités de son emploi, les résultats obtenus, soit par chromométrie directe en présence d'indicateur tel que la diphénylbenzidine, soit par chromométrie indirecte, se sont révélés constants et très rapprochés des résultats donnés par la gravimétrie, compte tenu des erreurs toujours imputables à une méthode volumétrique.

La dissolution du bismuth réduit dans une solution de bichromate de potassium N/10 en milieu sulfurique est beaucoup plus rapide que celle obtenue avec le sulfate ferrique et présente ainsi un net avantage.

Nous avons étudié également l'emploi d'un mélange nitrochromique. Nous avons précisé les meilleures conditions de concentration de cette solution ; la dissolution du bismuth est presque instantanée et rapidement complète, dans ce cas particulier il est nécessaire d'utiliser la méthode directe en présence d'indicateur. Les résultats obtenus se sont montrés du même ordre que ceux auxquels on aboutit par oxydation sulfochromique et comparables aux chiffres donnés par calcination.

Il aurait été intéressant d'étudier la méthode que nous préconisons sur d'autres sels, les circonstances d'une part, d'autre part la difficulté d'obtenir actuellement des produits aussi rares que les sels de bismuth, nous ont contraint à limiter notre étude à celle du sous-nitrate lourd, du carbonate et du sous-gallate, mais nous pensons néanmoins que notre modeste travail pourra être de quelque utilité et que les faits que nous avons dégagés de cette étude permettront d'aider d'autres chercheurs dans la voie du dosage précis du bismuth par volumétrie.

## BIBLIOGRAPHIE


1. H ROSE : Pogg., (1853), 9e (1860), 104 et 110, 136.
2. A. STEAHLER et W. SCHARFENBERG : Ber., (1905) 38, 3862 ;
   L. MOSER : Zeit anal. Ch., (1906), 45, 19.
3. H. SALKOWSKI : J. Ph. Ch., (1868), 104, 172 ; Ber., (1905), 38, 3943.
4. J. LOIVE : J. Ch. Ch., (1856), 67, 464.
5. H. ROSE : Pogg., (1860), 110, 425.
6. J. LOIVE : J. Ph. Ch., (1858), 74, 344.
7. L. VAVINO et F. TREABERT ; Ber., (1898), 31, (1903).
8. W. MUTHMANN, F. MAWRON : Z. anorg. Ch. (1897), 13, 209.
9. MAHLER : Thèse de Doct. en pharmacie, Strasbourg (1938).
10. E. RUPPET, G. SCHAUMANN : Zeit. anorg. Ch., (1902), 32, p. 392.
11. J. LOIVE : J. Ph. Ch., (1856), 67, p. 464 ;
    P.-P. MUIR : J. Ch. Soc., (1867), 24 : 465.
12. BUISSON et FERRY : Mon. Quesn. (3), 3 (1873), p. 900.
    E. RUPP et KRAUSS : Arch. de Pharm., (1903), 241, p. 435.
13. M.-P. MUIR : J. Ch. Soc., (1878), 33, p. 70 ;
    M.-P. MUIR et C.-E. ROBBS : J. Ch. Soc., (1882), 41, p. 1.
14. R. EHRENFELD : Zeit. anal. Ch., (1907), 46, p. 710.
15. M. KUHARA : Ch. N., (1880), 41, p. 153 ;
    L. MOSER : Loc. cit. p. 228.
16. H. S. REIDERER : J. I. am. Ch. Soc., (1903), 25, p. 907.
17. J. HANUS : Zeit. anorg. Ch., (1898), 17, p. 111.
18. C. REICHARD : Zft. anal. Ch., (1899), 38, p. 100.

19. O. BRUCK : Ber., (1892), 35, p. 1871.

20. A. HOLLARD et L. BERTIAUX : op. cit., p. 89.

21. A. GIRARD et E. FOURNEAU : Bull. Soc Ch., (1925), T. 37, p. 1669.

22. H. BOUTROS : Thèse de Doct. en pharmacie, Strasbourg (1941).

P. CORDIER et H. BOUTROS : Sur le dosage volumétrique du bismuth. Bull. Soc. Chim. (1942), T. 8, p. 218.

23. KUBINA et J. PLICHTA : Zeit. anal. Ch. 72, p. 201.

24. L. THIVOLLE et G. SONNTAG : La chromométrie et ses applications microanalytiques. Bull. Soc. Chem. Biol. T. XIX (1939), p. 1352-1368.

25. MARQUEYROL et MURAOUR (H.) : sur la réduction à la diphénylamine. Préparation de la diphénylbenzidine : Bull. Soc. Ch., (1914), T. 15, 4me Série, p. 186-197.

26. H. CORDEBARD : L'oxydation chromique en analyse quantitative. Thèse Pharm. Sup., Nancy (1941), p. 82.91.

L.L. de KONINCK : Chimie analytique qualitative et quantitative T. III (1913), p. 61-81.

G. DENIGES : Précis de chimie analytique, T. I (1930), P. 154, 629, 631, 632, 637, 638, 645, 646.

# TABLE DES MATIÈRES


Pages

INTRODUCTION. . . . . 8

CHAPITRE I

Travaux effectués sur le dosage du bismuth. . . . . 10

CHAPITRE II

Etudes personnelles. — Technique utilisée pour le dosage du bismuth. — Considération sur le choix des solutions employées. . . . . 20

CHAPITRE III

Dosage du bismuth par oxydation sulfochromique (Chromométrie indirecte). . . . . 28

CHAPITRE IV

Dosage du bismuth par oxydation sulfochromique (Chromométrie directe). . . . . 37

CHAPITRE V

Dosage du bismuth par oxydation nitrochromique. . 40

CONCLUSIONS. . . . . 43

BIBLIOGRAPHIE. . . . . 45

*Vu :*

Clermont-Ferrand, le 2 Juin 1942.

**Le Président du Jury :**

P. CORDIER.

*Vu et Approuvé :*

Clermont-Ferrand, le 4 Juin 1942.

**Le Doyen de la Faculté de Pharmacie :**

A. SARTORY.

*Vu et Permis d'Imprimer :*

Clermont-Ferrand, le 6 Juin 1942.

**Le Recteur de l'Académie,**

**Président du Conseil de l'Université.**

*Pour le Recteur :*

**Le Vice-Président du Conseil de l'Université :**

A. DANJON.